

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Corresponding to
Japanese patent
No. 3,359,764

(11)Publication number : 08-193165

(43)Date of publication of application : 30.07.1996

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 43/02
B29C 49/00
C08K 3/36
C08K 5/103
// B29C 45/00
(C08L 67/04
C08L 9:06)
B29K 67:00

(21)Application number : 06-313009

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 16.12.1994

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIKO
NAKADA TOMOYUKI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
AJIOKA MASANOBU

(30)Priority

Priority number : 05327858 Priority date : 24.12.1993 Priority country : JP
06280810 15.11.1994 JP

(54) HEAT-RESISTANT LACTIC ACID POLYMER MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lactic acid polymer molding which decomposes in the natural environment and has improved heat resistance and impact strength by mixing a lactic acid polymer, poly-ε-caprolactone, and a specific inorg. crystalline powder, melting the mixture, charging the melt into a metal mold, and molding it while simultaneously crystallizing it.

CONSTITUTION: 75-95wt.% lactic acid polymer and 5-25wt.% poly-ε-caprolactone having a wt. average mol.wt. of 50,000-250,000 are mixed in such a manner that the resulting compsn. has an L-lactic acid ratio of 75wt.% or higher. 100 pts.wt. compsn. thus obtd., 0.1-15 pts.wt. inorg. crystalline powder having an SiO₂ content of 50wt.% or higher and a pH of 8.5 or lower, and, if necessary, 1-20 pts.wt. polyester formed from an aliph. polyhydric alcohol and an aliph. polybasic acid or from an aliph. polyhydric alcohol, an aliph. polybasic acid, and a hydroxycarboxylic acid are mixed, melted, charged into a metal mold kept at 85-125° C of a molding machine, and molded and simultaneously crystallized, giving a heat-resistant lactic acid polymer molding resistant to a temp. of 100-160° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3359764

[Date of registration] 11.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3359764号

(P3359764)

(45) 発行日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(24) 登録日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04 Z B P
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00 C F D
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36
5/10		5/10
// C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/16

請求項の数10(全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-313009	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年12月16日 (1994. 12. 16)	(72) 発明者	鈴木 和彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(65) 公開番号	特開平8-193165	(72) 発明者	中田 智之 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(43) 公開日	平成8年7月30日 (1996. 7. 30)	(72) 発明者	渡辺 孝行 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
審査請求日	平成13年2月22日 (2001. 2. 22)	(74) 代理人	100076613 弁理士 苗村 新一 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平5-327858		
(32) 優先日	平成5年12月24日 (1993. 12. 24)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平6-280810		
(32) 優先日	平成6年11月15日 (1994. 11. 15)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性乳酸系ポリマー成形物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー75～95重量%、ポリ-ε-カプロラクトン5～25重量%をL-乳酸比率が75重量%以上となるように混合し、その組成物100重量部に、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1～15重量部を混合、熔融し、85～125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマー成形物の製造方法。

【請求項2】 L-乳酸比率が75重量%以上の乳酸系ポリマー100重量部、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1～15重量部、及び脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステルを1～20重量部を混合、溶

2

融し、85～125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマー成形物の製造方法。

【請求項3】 脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステルを1～20重量部を混合する請求項1記載の耐熱性乳酸系ポリマー成形物の製造方法。

【請求項4】 成形機が射出成形機、ブロー成形機、または圧縮成形機のいずれかである請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性乳酸系ポリマー成形物の製造方法。

【請求項5】 脂肪族二塩基酸エステル、多価アルコールエステル、またはヒドロキシ多価カルボン酸トリブチルを0.1～8重量部を混合する請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性乳酸系ポリマー成形物の製造方法。

【請求項6】 乳酸系ポリマー75～95重量%、ポリ-ε-カプロラクトン5～25重量%からなりL-乳酸比率が75重量%以上である組成物100重量部及びSiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1～15重量部からなる耐熱温度が100～160℃である耐熱性乳酸系ポリマー成形物。

【請求項7】 L-乳酸比率が75重量%以上の乳酸系ポリマー100重量部、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1～15重量部、及び脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステル1～20重量部からなる乳酸系ポリマー組成物。

【請求項8】 請求項7記載の乳酸系ポリマー組成物を成形することにより得られる耐熱温度が100～160℃である耐熱性乳酸系ポリマー成形物。

【請求項9】 乳酸系ポリマー75～95重量%、ポリ-ε-カプロラクトン5～25重量%からなりL-乳酸比率が75重量%以上である組成物100重量部、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1～15重量部、及び脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステル1～20重量部からなる乳酸系ポリマー組成物。

【請求項10】 請求項9記載の乳酸系ポリマー組成物を成形することにより得られる耐熱温度が100～160℃である耐熱性乳酸系ポリマー成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性乳酸系ポリマー成形物に関する。さらに詳しくは耐熱性及び耐衝撃強度に優れ、使用後、自然環境下で分解する耐熱性乳酸系ポリマー成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般的に、耐熱性及び耐衝撃性が優れている容器の原料としてポリプロピレン、結晶性ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称する。）等の樹脂が使用されている。また、PETは結晶化が遅く、成形サイクルに長時間を要する欠点を有しているため、金型温度を高くしたり結晶化核剤を使用したりして、この欠点を克服している。

【0003】 しかしながら、このような樹脂から製造された成形物は耐熱性に優れているが、廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

【0004】 これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸または乳酸とその他のヒ

ドロキシカルボン酸のコポリマー（以下、乳酸系ポリマーと略称する。）が開発されている。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。又、乳酸系ポリマーの原料である乳酸は発酵法や化学合成で製造されているが、特に発酵法によるL-乳酸が大量に作られ安価になってきたこと、また、得られたポリマーの性能として剛性が強い特徴があるので、現在、各種のL-乳酸含有量が多いポリマーの利用が期待されている。

【0005】 乳酸系ポリマーの射出成形等による容器は剛性に優れているが、耐熱性が低く、あるいは耐熱性と耐衝撃性が共に低く、例えば包装容器で熱湯又は電子レンジを使用することができず、用途が限定されている。耐熱性を有するには成形加工時に金型冷却を長時間にするか、又、成形後に成形品をアニール処理して高度に結晶化する必要があった。しかし成形時に長時間の冷却工程は実用的でなく、かつ、結晶化が不十分となり易く、又、アニールによる後結晶化は成形品が結晶化する過程で変形し易い欠点がある。

【0006】 結晶化速度をあげる方法として、PETの結晶化を促進するため特開昭60-86156号公報には、結晶化核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を添加することが記載されているように、結晶化を促進させるための核剤を添加する方法が知られている。

【0007】 それに対し、生分解性を有するポリマーにこのような添加剤を加える例として、特開平5-70696号公報、特表平4-504731号公報、USP 5,180,765号公報、特表平6-504799号公報、特開平4-220456号公報があげられる。特開平5-70696号公報には、プラスチック製容器の材料としてポリ-3-ヒドロキシブチレート/ポリ-3-ヒドロキシバリレート共重合体、ポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸のような生分解性プラスチックに平均粒径20μ以下の炭酸カルシウム、含水珪酸マグネシウム（タルク）を重量比で10～40%混合することが開示されている。しかし、この技術は多量の無機充填剤の添加により廃棄後の生分解性プラスチックの分解を促進するためのものであり、ポリマーを結晶化させて耐熱性を向上させるものではない。また、特表平4-504731号公報（WO 90/01521号公報）にはラクチド熱可塑性プラスチックにシリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤の添加により硬度、強度、温度抵抗性の性質を変えることが記載されており、その実施例には、L、DL-ラクチド共重合体に核剤として乳酸カルシウム5重量%を温度170℃の加熱ロールで5分間ブレンドしたところ、そのシートは剛性、強度があり

かつ曇っていて、結晶化度が増加したことが記載されている。

【0008】また、特表平6-504799号公報(WO 92/04413号公報)には、核材として乳酸塩、安息香酸塩が記載されており、その実施例には、ポリラクチドコポリマーに1%の乳酸カルシウムを配合し、2分間の滞留時間で約85℃に保持した型で射出成形したが、結晶化が不十分のため、更に型中で約110~135℃でアニリングをした例が記載されている。

【0009】実際に、乳酸系ポリマーに核剤として通常のタルク、シリカ、乳酸カルシウム又は安息香酸ナトリウム等を使用して射出成形を試みたが、結晶化速度が遅く、また成形物が脆いため、実用に耐え得る成形物を得ることができなかった。従って、このような乳酸系ポリマーは、通常のタルク、シリカ等を用いて一般の射出成形、ブロー成形、圧縮成形に使用としても、結晶化速度が遅く、得られる成形物の実用耐熱性が100℃以下と低く耐衝撃性も強くないために用途面に制約をうけていた。

【0010】また、特開平4-220456号公報には、核剤としてポリグリコール酸及びその誘導体をポリ-L-ラクチド等に加え、結晶化温度を上昇させることにより、射出成形サイクル時間を短縮させ、且つ、優れた力学的性質を有することが記載されている。射出成形の例として、核剤なしの場合の結晶化温度は冷却時間60秒で22.6%、核剤添加で45.5%が例示されている。しかし、実際に乳酸系ポリマーに核剤を入れないで射出成形を試みたところ、特開平4-220456号公報に記載されているような、金型温度がT_g点以上の条件では、成形をすることができなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題に対し、乳酸系ポリマーよりなる耐熱性や耐衝撃性に優れた成形物を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、本発明に到ったものである。すなわち、本発明は、乳酸系ポリマー75~95重量%、ポリ-ε-カプロラクトン5~25重量%をL-乳酸比率が75重量%以上となるように混合し、その組成物100重量部に、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1~15重量部を混合、熔融し、85~125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマー成形物に関し、また、L-乳酸比率が75重量%以上の乳酸系ポリマー100重量部、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1~15重量部、及び脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステルを1~20重

量部を混合、熔融し、85~125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマー成形物に関し、また、乳酸系ポリマー75~95重量%、ポリ-ε-カプロラクトン5~25重量%をL-乳酸比率が75重量%以上となるように混合し、その組成物100重量部に、SiO₂50%以上を含有する結晶性無機粉末0.1~15重量部、及び脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル又は脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステルを1~20重量部を混合、熔融し、85~125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマー成形物に関するものである。

【0013】本発明において乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー、並びにポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーの混合物で、ポリマー中のL-乳酸比率が75重量%以上のものである。ポリマーの原料としては乳酸およびヒドロキシカルボン酸が用いられる。乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸またはそれらの混合物または乳酸の環状2量体であるラクタイトのいずれも使用できる。これらの乳酸は、得られるL-乳酸系ポリマー中のL-乳酸含有比率が75重量%以上になるように種々の組み合わせで使用することができる。また乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸があり、さらにヒドロキシカルボン酸の環状2量体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライド、あるいはε-カプロラク톤のような環状エステル中間体も使用できる。

【0014】本発明に使用される乳酸系ポリマーは、L-乳酸含有率が75重量%以上の乳酸を原料として、または乳酸とヒドロキシカルボン酸の混合物でその混合物中のL-乳酸含有率が75重量%以上になるようにした混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法、または、上記乳酸の環状2量体であるラクタイトまたはヒドロキシカルボン酸の環状2量体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドあるいはε-カプロラク톤のような環状エステル中間体を用いて開環重合させる方法により得られる。

【0015】直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量の乳酸系ポリマーが得られる。乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、成形性が可能な範囲で

高分子のものが好ましく、3万以上あればよりよい。重量平均分子量が3万未満のもでは成形品の強度が小さくなり実用に適さない場合がある。また、重量平均分子量は100万以上でも成形性に工夫すれば本発明の成形物の製造に使用出来る。また、重量平均分子量が500万を超えると成形加工性に劣る場合がある。

【0016】本発明において、乳酸系ポリマーを結晶化させるために特定の結晶化核剤（以下、核剤と略称する。）を用いると、当該核剤が不均一核として作用し、核形成に伴う表面自由エネルギーを低下することにより核形成を加速する。その結果、ポリマーは成形加工時においてより速く、一定の結晶化速度に到達して得られた成形物は耐熱性の向上が期待される。

【0017】核剤としては、一般に用いられているものなら何でも良いと言うわけではない。一般に用いられている核剤では乳酸系ポリマーの結晶化速度をあまりあげることができず目的を達成し得ないのである。乳酸系ポリマーを結晶化させるのに適した核剤としては、結晶性無機粉末がよく、中でも SiO_2 分を50重量%以上含有し、ヒドロキシル基を持ち且つ結晶性であるものがよい。上記核剤は SiO_2 分が50重量%未満の時、または SiO_2 分が50重量%以上の時でも非晶質の場合には、結晶化速度が遅く実用に適さない。結晶化速度が遅いことは、成形物の示差走査熱量分析（以下、DSCと略称する。）による降温時結晶化熱がすくないことから判る。また、そのpHは特に限定されるものではないが、乳酸系ポリマーの分子量低下による強度低下を防ぐために、8.5以下が好ましく、4~8がより好ましい。具体的には、結晶性 SiO_2 分が50%以上、pH8.5以下のタルク、結晶性 SiO_2 分が50%以上、pH8.5以下のカオリン等が特に好ましい。その使用量は、乳酸系ポリマーおよび分散剤100重量部に対して0.1~1.5重量部、好ましくは0.5~7重量部である。0.1重量部未満の場合は、核剤の効果が発現されない場合があり、また、添加量が1.5重量部を超えると分子量の低下が生じ易くなり、その結果、物性面で好ましくない結果を与える場合がある。

【0018】本発明において、乳酸系ポリマーと核剤の組成物を結晶化させるとき、分散剤を用いると、乳酸系ポリマー中への核剤の分散性が向上し、結晶化速度が速くなり、均一に耐熱性、耐衝撃性の優れた成形体を得ることができる。好ましい分散剤は、ポリ-ε-カプロラクトンまたはスチレン・ブタジエン系熱可塑性エラストマーである。上記ポリ-ε-カプロラクトンは、重量平均分子量5万~25万のものが好ましく、10万~15万のものがより好ましい。乳酸系ポリマーに混合した場合に均一に分散が可能な範囲で高分子量のものが使用出来る。また、ポリ-ε-カプロラクトンを使用すると、分散効果の他に耐衝撃性も向上する。

【0019】スチレン・ブタジエン系熱可塑性エラスト

マーはハードセグメントとしてポリスチレンを用い、ソフトセグメントとしてポリブタジエンを用いたブロック共重合体であり、その組成は、スチレン/ブタジエン重量比が20/80~45/55の範囲、好ましくは30/70~40/60の範囲のものが好ましい。

【0020】分散剤を乳酸系ポリマーに混合するとき、乳酸系ポリマーと分散剤の混合物全体に対してL-乳酸比率が75重量%以上のものが結晶性が好ましい。L-乳酸比率が75重量%以上未満の場合は、結晶性が劣る場合があり、目的の耐熱性を有する成形品が得られない場合がでてくる。分散剤の添加量は、これを用いるときは、乳酸系ポリマーに対して5~25重量%が好ましく、10~20重量%がより好ましい。25重量%を超えると成形物の強度が弱くなる場合があり、又成形加工性が劣って実用に適さない場合がでてくる。5重量%未満だと、添加の効果が不十分となる場合がでてくる。

【0021】本発明において結晶化を促進するために、加工性改良剤を用いることができる。これにより、乳酸系ポリマーの結晶化速度が非常に促進され、これによって成形サイクルが汎用樹脂、例えばポリプロピレン樹脂と同等に、成形物を得ることができるようになる。本発明の加工性改良剤は、特に限定されないが、重量平均分子量が1万~100万、好ましくは5万~50万、更に好ましくは8万~30万の脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類のポリエステル、または脂肪族多価アルコール類と脂肪族多塩基酸類とヒドロキシカルボン酸類のポリエステルが好ましい。これらのポリエステルには、ジイソシアネートによってポリマー連鎖が延長されたものも含まれる。

【0022】加工性改良剤の使用量は、これを用いるときは、乳酸系ポリマー100重量部に対して、分散剤を用いるときは乳酸系ポリマー及び分散剤の合計100重量部に対して、1~20重量部添加することが好ましく、5~15重量部添加することがより好ましい。添加量が20重量部を超えると成形物の剛性が劣る場合があり、実用に適さない成形物ができる場合があり、5重量部未満だと、添加の効果が不十分となる場合がでてくる。脂肪族多価アルコール類は特に限定されないが、例えば、1,4-ブタンジオールやエチレングリコール等を用いることができる。脂肪族多塩基酸類は特に限定されないが、例えば、コハク酸やアジピン酸等を用いることができる。また、ヒドロキシカルボン酸類は特に限定されないが、例えば、乳酸等をあげることができる。ジイソシアネートは特に限定されないが、ヘキサメチレンジイソシアネート等を用いることができる。

【0023】本発明において、必要に応じて、結晶化の促進のために結晶化促進剤を用いることができる。結晶化促進剤を核剤と併用することにより乳酸系ポリマーの結晶化速度が促進され、その結果、成形サイクルを短縮して、耐熱性や耐衝撃性の優れた耐熱性乳酸系ポリマー

成形体を得ることができる。

【0024】本発明の結晶化促進剤は、アジピン酸ジソデシル（以下、DIDAと略称する。）、アジピン酸n-オクチル-n-デシル等の脂肪族二塩基酸エステル、グセリントリアセテート等の多価アルコールエステル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸トリブチルが好ましい。また、結晶化促進剤使用量は、これを用いる場合は、乳酸系ポリマー100重量部、分散剤を用いるときは乳酸系ポリマー及び分散剤の合計100重量部に対して0.1～8重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。0.1重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、また、8重量部を超えると物性面で好ましくない結果を与える場合がでてくる。

【0025】本発明の乳酸系ポリマー及び核剤と、必要に応じて、分散剤、加工性改良剤、結晶化促進剤からなる組成物（以下、乳酸系ポリマー組成物と略称する。）には、目的に応じてその他の各種の改質剤を加えても構わない。改質剤としては安定剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。また、乳酸系ポリマー組成物の混合は、通常の混練方法を用いて混練することができる。乳酸系ポリマー組成物を結晶化するには、成形物を結晶化温度でアニーリングする方法、組成物を成形するときに成形金型を結晶化温度に設定し、一定時間保持する方法がある。

【0026】組成物を成形するときに結晶化温度で一定時間保持する方法は、射出成形、ブロー成形及び圧縮成形機の金型温度をDSCの降温時結晶化開始温度から終了温度の範囲に設定して、本発明の組成物を金型内で結晶化をさせる方法である。この方法により、耐熱性、耐衝撃強度に優れた耐熱性乳酸系ポリマー成形物を得ることができる。金型温度は、85～125℃で、90～115℃が好ましく、100～110℃がより好ましい。この温度範囲だと、容易に結晶化し、また成形後、型内から成形物を取り出すとき固化して寸法精度の良い成形物を得ることができる。この温度範囲を外れると、結晶化の速度が遅い場合があり、成形物の固化時間を要するため、実用性に劣る場合がある。

【0027】本発明において、乳酸系ポリマー組成物の製造は、公知の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合、また、更に押出機等を用いて熱溶解による方法を用いることもできる。成形に供する乳酸系ポリマー組成物の形状はベレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0028】次に、本発明における乳酸系ポリマー組成物を用いて成形物を製造する方法を詳細に説明する。乳酸系ポリマー成形物の製造方法は、乳酸系ポリマー組成物を混合機で均一にして、射出成形、ブロー成形、圧縮成形により製造される。

【0029】耐熱性の優れた成形物の製造方法としては、射出成形の金型温度をDSCの降下時結晶化開始温

度から終了温度の温度範囲である85～125℃、好ましくは95～110℃に設定し、乳酸系ポリマーを成形機のシリンダー内で180～250℃に溶解して該金型に充填後、結晶化をさせた成形物を取り出すのが一般的である。例えば、乳酸系ポリマー100重量部に所定のタルク1重量部の時、降下時結晶化開始温度は120℃、終了温度は95℃であり、また、所定のタルク3重量部とDIDA5重量部の時は降下時結晶化開始温度は114℃、終了温度は90℃である。金型温度を該結晶化温度範囲に設定する事により耐熱性の効果が得られる。また、ブロー成形の場合は押出機の先端に取りつけたダイから押出したバリソンを、上記の温度に設定した金型に挿入し空気で吹き込み後結晶化させる。圧縮成形の場合は180～250℃に設定した成形物の形状を有する金型に、該組成物を投入後圧縮成形し、引き続き該金型を上記温度に冷却して結晶化を行う。冷却時間は成形法、また、成形物の形状、厚みにより異なるがおおよそ10～100秒である。

【0030】本発明において耐熱温度とはピカット軟化点のことをいう。ピカット軟化点（ASTM-D1525）とは、サンプルの上に直径1mmφの円柱状の針を荷重1Kg掛けた状態で温度を上げていったときに針がサンプルへ1mm進入したときの温度をいう。本発明の耐熱性乳酸系ポリマー成形物のピカット軟化点は、核剤、分散剤、加工性改良剤、結晶化促進剤等の添加量等によって異なるが、電子レンジ等における耐熱性及び実用性から100～160℃であり、120℃～160℃が好ましく、130～150℃がより好ましく、140℃～150℃が更に好ましい。乳酸系ポリマー成形物のピカット軟化点は、成形物の耐熱性を現す電子レンジ用プラスチック製容器試験法（JIS-S 2033）の耐熱性試験とほぼ対応があり、ピカット軟化点149℃の乳酸系ポリマー成形物を、空気攪拌装置付恒温槽において150℃で1時間保持したところ、放冷後の容器に容器の変形等の異常は認められなかった。本発明の成形物は耐熱性の優れた容器を、汎用樹脂であるポリスチレン樹脂等を成形する成形機で効率よく成形が可能であり、成形物は日用品から雑貨品にいたる各種の用途に、特に電子レンジ用に使用される。

【0031】

【実施例】次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。はじめに、本発明で使用する乳酸系ポリマーの製造を示す。なお、文中、部とあるのはいずれも重量基準である。また、ポリマーの平均分子量（重量平均分子量）はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置：島津LC-10AD

検出器：島津RID-6A

カラム：日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

溶媒 : クロロホルム
濃度 : 1%
注入量 : 20 μ l
流速 : 1.0 ml/min

【0032】製造例1

L-ラクタイド100部およびオクタン酸第一スズ0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空中で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管およびガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からモノマーを紐状に抜き出してベレット化し、L-乳酸比率100重量%の乳酸系ポリマーAを得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは約10万であった。Tgは59℃であった。

【0033】製造例2

Dean-Starkトラップを設置した100l反応器に、純度90%L-乳酸(L-乳酸比率100%)10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い平均分子量11万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。この粉末を押出機で熔融しベレット化し、L-乳酸比率100重量%の乳酸ポリマーBを得た。このポリマーの重量平均分子量は11万、Tgは59℃であった。

【0034】製造例3

L-乳酸100部をDL-乳酸100部に変えた他は製造例2と同様にしてベレット化し、L-乳酸比率50重量%のDL-乳酸ポリマーCを得た。このポリマーの重量平均分子量は約11万、Tgは50℃であった。

【0035】製造例4

L-乳酸100部をL-乳酸80部とヒドロキシカルボン酸成分としてグリコール酸20部に変えた他は製造例

2と同様にして、L-乳酸比率80重量%の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体のベレットDを得た。このポリマーの重量平均分子量は約10万であった。Tgは49℃であった。

【0036】製造例5

次に、本願発明で使用する加工性改良剤の製造を示す。
1. 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間、系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行い、その後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ層中を通して反応器に戻るようにし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClの1PA溶液(HCl 0.7wt%)で0.5時間スラッシングし(3回)、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリマーのPSBを得た。このポリマーの重量平均分子量118,000であった。

【0037】製造例6

エチレングリコール18.9gとコハク酸34.25gに金属錫0.210gを加え、窒素を0.5リットル/min流すことにより系外に水を留出しながら加熱攪拌し、室温から1時間かけて150℃/1atmにし、その後6時間そのまま反応を行った。これにDean Stark tripを取り付け、ジフェニルエーテル155gを加え、150℃/38mmHgで8時間共沸脱水反応を行い水分を除去し、その後、Dean Stark tripをはずし、モレキュラーシーブ5A、20gが充填された管を取り付け、留出する溶媒がモレキュラーシーブを通して再び系内に戻るようにした。130℃で34時間反応を行った。この反応を止める前に、留出した溶媒がモレキュラーシーブに接触した後反応マスに戻る手前で少量サンプリングし分析した結果、その溶媒中の水分量は5ppm以下で、エチレングリコールの量は検出限界の10ppm以下であった。次に、その反応マスを500mlのクロロホルムに溶かし、5.8リットルのアセトンに加え再沈した後、減圧下60℃で6時間乾燥しポリマーPSEを得た。このポリマーの重量平均分子量は139,000であった。

【0038】以下、製造例1~4で得た乳酸系ポリマーを用いて、本発明に係わるL-乳酸系ポリマーの成形物製造方法の実施例について説明する。なお、主な物性値の測定条件は次のとおりである。

1) DSC降下時結晶化温度

示差走査熱量分析(島津製作所製、DSC-50)にて、ベレットのサンプル量5mgを10℃/分で200℃まで昇温後、5分間保持したサンプルを5℃/分の降

温速度で測定。

2) 結晶化度

X線回折装置(理学電機(株)製、Rint1500型)にて成形後の試験片を測定。

3) 耐熱性

ピカット軟化温度(ASTM-D1525)を荷重1kgfの条件で成形後の試験片を測定。

4) 衝撃強度

アイゾット衝撃強さ(ASTM-D256)のノッチ付き試験片を用いて測定。

5) 分解性試験

2×5cmの試験片を採取し、該試験片を温度35℃、水分30%の土壤中に埋設して分解試験を行い、外観変化と重量の減少率を求めた。

【0039】以下の実施例において、乳酸系ポリマーに分散剤を添加した例を示す。

【分散剤使用】

実施例 1～5

製造例1～4で得られた乳酸系ポリマーA～Dと分散剤としてポリ-ε-カブラクトン(商品名;TONE、P-787以下PCLと略記する)又はスチレン・ブタジエン系熱可塑性エラストマー(商品名;旭化成、タフブレンA以下SBと略記する)、及び核剤としてタルク(富士タルク製SiO₂分60%、結晶性)、結晶化促進剤としてアジピン酸ジイソデシル(以下DIDAと略記する)とアセチルケエン酸トリブチル(以下ATBCと略記する)を表1に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてベレット化した。該ベレットを(株)日本製鋼所製JSW-75射出成形機シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、設定温度100℃の金型に充填、冷却時間を実施例1～3及び5を30秒、実施例4を80秒でASTM物性用試験片の成形物を得た。試験片の評価結果を表1に示す。

【0040】【加工性改良剤使用】

実施例 6～7

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、核剤、結晶化促進剤、及び加工性改良剤として製造例5で得られたPSB又は製造例6で得られたPSEを表1及び2に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、実施例1と同様にベレット化して、ASTM物性用試験片の成形物を得た。金型の冷却時間は20秒に短縮することができた。試験片の評価結果を表1及び2に示す。

【0041】【分散剤及び加工性改良剤使用】

実施例 8

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、核剤、結晶化促進剤、及び加工性改良剤を表2に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、実施例2と同様にベレット化して、ASTM物性用試験片の成形物を得た。金型の冷却時間は20秒に短縮することができた。試験片の評

価結果を表2に示す。

【0042】【核剤の種類】

実施例 9～11

実施例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、結晶化促進剤及び核剤としてカオリンJP-100(SiO₂分80%、結晶性)、シリカ(SiO₂分97%、結晶性)、カオリンクレー(SiO₂分80%、結晶性)をそれぞれ3重量%添加して、実施例1と同様にベレット化してASTM物性用試験片の成形物を得た。試験結果を表2に示す。核剤が結晶性でSiO₂分が50%以上であるので、成形性、成形物の耐熱性と良好であった。

【0043】【分散剤及び加工性改良剤不使用】

比較例 1

製造例2で得られた乳酸系ポリマーBを使用して分散剤を混合しないで、核剤と結晶化促進剤を表3に示すヘンシェルミキサーで混合後、実施例1と同様にベレット化してASTM物性用試験片の成形物を得た。試験結果を表3に示す。成形物は分散剤のPCLが含まれていないため、核剤の分散が悪く、局部的に凝集していた。また、衝撃強度も低下した。

【0044】【L-乳酸比率】

比較例 2

製造例1と3で得られた乳酸系ポリマーA、C、及び分散剤を混合して、L-乳酸比率を60%とし、核剤と結晶化促進剤を表3に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、実施例2と同様にベレット化して、ASTM物性用試験片の成形物を得た。試験片の評価結果を表3に示す。得られた成形物は核剤を添加しても、該ポリマーのL-乳酸比率が75重量%未満であるため、金型から取り出すときに変形した。

【0045】【核剤、結晶化促進剤、加工性改良剤不使用】

比較例 3

製造例2で得られた乳酸系ポリマーBのベレットを使用して、射出成形機シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、設定温度100℃の金型に充填、冷却時間80秒の条件にてASTM物性用試験片の成形物を得た。試験片の評価結果を表3に示す。得られた成形物は該ポリマーに核剤が含まれていない為、金型から取り出すとき柔らかすぎて大きく変形した。

【0046】【核剤の量】

比較例 4

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤に核剤0.1～15重量部を越えた20重量部に変えた他は実施例2と同様にして成形物を得た。結果を表3に示す。得られた成形物は、分子量の低下による強度の低下がみられた。

【0047】【結晶化促進剤の量】

比較例 5

15

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、核剤に結晶化促進剤0.1～8重量%部越えた11重量部に変えた他は実施例2と同様にして成形物を得た。結果を表3に示す。得られた成形物は、分子量の低下による強度の低下がみられた。

【0048】〔加工性改良剤の量〕

比較例 6

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤及び加工性改良剤1～20重量部を越えた30重量部に変えた他は実施例6と同様にして成形物を得た。結果を表3に示す。得られた成形物の寸法精度が悪く、安定した成形物を得られなかった。

【0049】〔核剤の種類〕

比較例7～11

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、結晶化促進剤及び核剤としてSiO₂が50%未満で、結晶性のカオリンUW (SiO₂分 45%、結晶性)、カオリンナイト (SiO₂分 45%、結晶性)、タルクRF (SiO₂分 40%、結晶性)と、SiO₂が50%以上で非晶性の合成シリカ (SiO₂分 90%)、シリカ (SiO₂分 90%)をそれぞれ3重量%を添加し、実施例1と同様にベレット化して、ASTM物性用試験片の成形を試みた。その組成比を表4に示す。しかし、成形物は金型から取り出すとき柔らかすぎて、大きく変形し、物性等を測定することができなかった。

【0050】〔成形条件による成形性評価〕

実施例 12～13

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、核剤、

16

及び結晶化促進剤を表5に示す割合で、実施例2と同様にベレット化して、射出成形機シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、金型の設定温度をDSCにて測定した降温時結晶化温度のピーク範囲内で95℃、と110℃に変えた他は実施例2と同様にして成形物を得た。試験片の評価結果を表5に示す。

【0051】比較例 12～14

製造例2で得られた乳酸系ポリマーB、分散剤、核剤、及び結晶化促進剤を表5に示す割合で、実施例2と同様にベレット化して、射出成形機シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、金型の設定温度をDSCにて測定した降温時結晶化温度のピーク範囲を外れた温度に変えた他は実施例2と同様にして成形物を得た。金型の設定温度を30℃に設定したのを比較例12に、130℃に設定したのを比較例13に、80℃に設定したのを比較例14に示す。試験片の評価結果を表5に示す。比較例7で得られた成形物は非晶性のため耐熱性が劣った。比較例8及び9で得られた成形物は金型温度がT_g点以上で非晶性のため、金型から取り出すとき柔らかすぎて大きく変形した。

【0052】比較例 15

実施例1の乳酸系ポリマーAの代わりにポリプロピレン樹脂を用いて、金型温度を通常の設定温度である30℃にした他は実施例1と同様にしてASTM物性用試験片の成形物を得た。試験片の測定結果を表5に示す。得られた成形物は土壌分解性が悪い。

【0053】

【表1】

ポリマー組成、分散剤、核剤、加工性改良剤、結晶化促進剤による成形性評価

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポ リ マ ー 組 成	乳酸系ポリマー (重量%)	A 80	B 90	B 60 C 30	D 95	B 90	B 100
	分散剤 (重量%)	PCL 20	PCL 10	SB 10	PCL 5	PCL 10	—
	L-乳酸比率 (%)	80	90	75	76	90	100
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100	100
核剤 (重量部)		タルク 3	タルク 3	タルク 5	タルク 3	タルク 5	タルク 3
加工性改良剤 (重量部)		—	—	—	—	—	PSB 10
結晶化促進剤 (重量部)		ATBC 1	DIDA 1	DIDA 1	—	DIDA 3	DIDA 1
成形性		優	優	優	良	優	最優
耐熱性 (℃)		150	149	148	148	150	147
衝撃強度 (kg/cm ²)		12	9	7	8	9	9
土壌分解性		3ヵ月後、外力により容易に形が崩れた					
重量減少率 (%)		35	28	15	29	29	27

【0054】

【表2】

ポリマー組成、分散剤、核剤、加工性改良剤、結晶化促進剤による成形性評価

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリ マ ー 組 成	乳酸系ポリマー (重量%)	B 100	B 90	B 90	B 90	B 90
	分散剤 (重量%)	—	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10
	L-乳酸比率 (%)	100	90	90	90	90
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100
核剤 (重量部)		シリカ 3	シリカ 3	カオリン JP100 3	シリカ 3	カオリン — 3
加工性改良剤 (重量部)		PSB 5	PSB 10	—	—	—
結晶化促進剤 (重量部)		DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1
成形性		優	最優	優	優	優
耐熱性 (℃)		148	147	149	149	149
衝撃強度 (kg/cm ²)		8	10	9	9	9
土壌分解性		3ヵ月後、外力により容易に形が崩れた				
重量減少率 (%)		23	32	27	28	28

【0055】

【表3】

ポリマー組成、分散剤、核剤、加工性改良剤、結晶化促進剤による成形性評価

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポ リ マ ー 組 成	乳酸系ポリマー (重量%)	B 100	B 30 C 60	B 90	B 90	B 90	B 90
	分散剤 (重量%)	—	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10
	L-乳酸比率 (%)	100	60	90	90	90	90
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100	100
核剤 (重量部)		タルク 3	タルク 3	—	タルク 20	タルク 3	タルク 3
加工性改良剤 (重量部)		—	—	—	—	—	PSB 30
結晶化促進剤 (重量部)		DIDA 1	DIDA 1	—	DIDA 1	DIDA 11	DIDA 1
成形性		優	不良	不良	良	良	不良
耐熱性 (℃)		148	58	58	149	120	—
衝撃強度 (kg/cm ²)		2	—	—	4	4	15
土壌分解性		3カ月後、外力により容易に形が崩れた					
重量減少率 (%)		10	28	28	31	30	35

【0056】

【表4】

ポリマー組成、分散剤、核剤、加工性改良剤、結晶化促進剤による成形性評価

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
ポリ マ ー 組 成	乳酸系ポリマー (重量%)	B 90	B 90	B 90	B 90	B 90
	分散剤 (重量%)	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10
	L-乳酸比率 (%)	90	90	90	90	90
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100
核剤 (重量部)		オキソUV 3	オキソUV 3	オキソUV 3	合成シリ カ 3	シリ カ 3
加工性改良剤 (重量部)		—	—	—	—	—
結晶化促進剤 (重量部)		DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1
成形性		不良	不良	不良	不良	不良
耐熱性 (℃)		—	—	—	—	—
衝撃強度 (kg/cm ²)		—	—	—	—	—
土壌分解性		—	—	—	—	—
重量減少率 (%)		—	—	—	—	—

【0057】

【表5】

ポリマー組成、分散剤、核剤、加工性改良剤、結晶化促進剤による成形性評価

		実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 1 2	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5
ポ リ マ ー 組 成	乳酸系ポリマー (重量%)	B 90	B 90	B 90	B 90	B 90	ポリプロ ピレン 樹脂
	分散剤(重量%)	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10	PCL 10	
	L-乳酸比率(X)	90	90	90	90	90	
	添加量(重量部)	100	100	100	100	100	
核剤(重量部)		タルク 3	タルク 3	タルク 3	タルク 3	タルク 3	—
加工性改良剤(重量部)		—	—	—	—	—	—
結晶化促進剤(重量部)		DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	DIDA 1	—
金型温度(℃)		95	110	30	130	80	30
成形性		優	優	良	不良変形	不良変形	優
耐熱性(℃)		150	149	57	58	58	151
衝撃強度(kg/cm ²)		8	8	—	—	—	12
土壌分解性		3カ月後、外力により容易に形が崩れた					変化無
重量減少率(%)		28	28	30	29	31	0

【0058】

* 棄物として地中に埋設されたり海や川に投棄された場

【発明の効果】本発明の乳酸系ポリマー成形物は耐熱性 30 合、紙や木等の天然物と同じように自然環境下で比較的
と耐衝撃性が優れており、電子レンジ等の耐熱用、食品 短い期間の内に無害な水と炭酸ガスに分解する。
用トレイ、飲料カップ等に好適に利用される。更に、廃*

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三
井東圧化学株式会社内

(56)参考文献 特開 平5-247245(JP, A)

(72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三
井東圧化学株式会社内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 67/04